

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-525134
(P2006-525134A)

(43) 公表日 平成18年11月9日 (2006.11.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B32B 15/08 (2006.01)	B32B 15/08	Q
B05D 7/14 (2006.01)	B05D 7/14	Z
B05D 7/24 (2006.01)	B05D 7/24	302Y
B32B 27/00 (2006.01)	B32B 27/00	101
C09D 183/06 (2006.01)	C09D 183/06	4K026
		4K044
	審査請求 有 予備審査請求 有 (全 19 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号 特願2004-571519 (P2004-571519)	(71) 出願人 501073862	
(86) (22) 出願日 平成15年9月23日 (2003.9.23)	デグサ アクチエンゲゼルシャフト	
(85) 権限文提出日 平成17年11月7日 (2005.11.7)	Degussa AG	
(86) 国際出願番号 PCT/EP2003/010580	ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ	
(87) 国際公開番号 W02004/088795	ニクゼンプラッツ 1	
(87) 国際公開日 平成16年11月18日 (2004.11.18)	Bennigsenplatz 1, D	
(31) 優先権主張番号 10320779.1	-40474 Duesseldorf,	
(32) 優先日 平成15年5月9日 (2003.5.9)	Germany	
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)	(74) 代理人 100061815	
	弁理士 矢野 敏雄	
	(74) 代理人 100094798	
	弁理士 山崎 利匡	
	(74) 代理人 100099493	
	弁理士 久野 寿也	
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属上の耐蝕性被膜

(57) 【要約】

金属上の耐蝕性被膜。本発明は、次の順序の層：(i) 金属表面、(ii) 珪素化合物を含有するゾルを基礎とする層、(iii) 少なくとも1つのオルガノシランを基礎とする層、(iv) 必要に応じて、1つ以上の塗膜を有することを特徴とする、腐蝕から保護するための金属上の被膜に関する。更に、本発明は、このような被膜の形成方法および該被膜の使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

腐蝕から保護するための金属上の被膜において、次の順序の層：

- (i) 金属表面、
- (i i) 珪素化合物を含有するゾルを基礎とする層、
- (i i i) 少なくとも1つのオルガノシランを基礎とする層、
- (i v) 必要に応じて、1つ以上の塗膜を有することを特徴とする、腐蝕から保護するための金属上の被膜。

【請求項2】

アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金、亜鉛、亜鉛合金、チタン、チタン合金、鉄、鉄合金、電気メッキされた鉄シート、電気メッキされた鉄合金、錫、錫合金、銅、銅合金ならびに銀および銀合金から構成されている群から選択された金属 (i) を有する、請求項1記載の被膜。

【請求項3】

ゾル層 (i i) を形成させるために使用されるゾルが少なくとも1つのテトラアルコキシシランおよび/または少なくとも1つのアルキルアルコキシシランを基礎としている、請求項1または2記載の被膜。

【請求項4】

ゾル層 (i i) を形成させるために使用されるゾルがテトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、オクタメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシランおよびオクタデシルトリエトキシシランまたは前記のアルコキシシランの少なくとも2つの混合物から構成されている群からの少なくとも1つのアルコキシシランを基礎としている、請求項1から3までのいずれか1項に記載の被膜。

【請求項5】

層 (i i i) を形成させるために使用されるオルガノシランが3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N- (2-アミノエチル) -3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N- (2-アミノエチル) -3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N- (2-アミノエチル) -3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- (2-アミノエチル) -3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N- (2-アミノエチル) -3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N- (2-アミノエチル) -3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N- [N' - (2-アミノエチル) -2-アミノエチル] -3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N- [N' - (2-アミノエチル) -2-アミノエチル] -3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N- (n-ブチル) -3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N- (n-ブチル) -3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) アミンおよびビス (3-トリエトキシシリルプロピル) アミンから構成されている群からの少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランであるかまたは3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシランから構成されている群から選択された少なくとも1つのエポキシ官能性アルコキシシランであるかまたは

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランから構成されている群からの少なくとも１つの二重結合含有オルガノシランであるか、または一般式 $R^1 - Y - (CH_2)_2 Si(R_2)_2 (OR)_3 - y$ [式中、 R^1 は、１～１３個の炭素原子を有するモノ弗素化アルキル基、オリゴ弗素化アルキル基もしくは過弗素化アルキル基またはモノ弗素化アリール基、オリゴ弗素化アリール基もしくは過弗素化アリール基であり、 Y は、 $-CH_2-$ 基、 $-O-$ 基または $-S-$ 基であり、この場合 u は、０または１であり、 R^2 は、１～８個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基、分枝鎖状アルキル基または環状アルキル基であるかまたはアリール基であり、 y は、０または１である] で示される少なくとも１つのフルオロ官能性オルガノシランであるか、または前記オルガノアルコキシシランの少なくとも２つの混合物または前記オルガノシランの部分的加水分解物または少なくとも１つのオルガノシランのアルコール水溶液である、請求項１から４までのいずれか１項に記載の被膜。

【請求項６】

アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂および合成樹脂の被覆材料から選択された少なくとも１つの塗膜（iv）を有する、請求項１から５までのいずれか１項に記載の被膜。

【請求項７】

請求項１から６までのいずれか１項に記載の、腐蝕から保護するために金属上に被膜を形成させる方法において、場合によっては金属表面を前処理し、塗膜化合物を含有するゾルを金属表面に塗布し、必要に応じて、塗布されたゾル被膜を乾燥させ、このゾル被膜をオルガノシランで塗布し、乾燥させ、ゾル被膜およびオルガノシラン被膜を硬化させ、必要に応じて、こうして得られた層系に１つ以上の塗膜を塗布することを特徴とする、請求項１から６までのいずれか１項に記載の、腐蝕から保護するために金属上に被膜を形成させる方法。

【請求項８】

前記被膜の乾燥および/または硬化を０～２２０℃の範囲内の温度および１分間以上ないし２４時間で行なう、請求項７記載の方法。

【請求項９】

アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金、亜鉛、亜鉛合金、チタン、チタン合金、鉄、鉄合金、電気メッキされた鉄シート、電気メッキされた鉄合金、錫、錫合金、銅、銅合金ならびに銀および銀合金から構成されている群からの金属に関連して腐蝕から保護するための請求項１から８までのいずれか１項に記載の被膜の使用。

【請求項１０】

自動車の組み立て、機械工学、船舶建造、航空機の組み立てまたは家屋の建設の構成成分における請求項１から９までのいずれか１項に記載の被膜の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、腐蝕から保護するための金属上の特殊な被膜、このような被膜の製造法および該被膜の使用に関する。

【０００２】

オルガノシランまたは SiO_2 ゾルを基礎とする、金属のための耐蝕性組成物ならびに付着促進剤（以下、プライマーと呼ぶ）は、久しく公知であり、多種多様な形で記載されている。不運なことに、公知の系は、なお若干の改善の余地がある。

【０００３】

10

20

30

40

50

耐蝕層を金属表面上に形成させるための通常の方法は、クロム酸塩処理法、磷酸塩処理法、塗布法および陽極酸化法を含む。

【0004】

クロム酸塩処理法の工業的な重要性は、毒性問題およびクロム酸塩の相応する再分類のために、現在衰退の一途を辿っている (EU Directive 2000/53/EC)。それ故に、クロム酸塩処理の良好な耐蝕性の性質にも拘わらず、クロムを含まない新しい系の開発が一般的に著しく重要である。

【0005】

鉄、銅、亜鉛およびアルミニウムを磷酸塩処理する方法は、久しく刊行物中に述べられている。塗布法と組み合わされた磷酸塩処理法は、完全に認容性の耐蝕制御を得るのに十分であるのに対して、これら2つの処理方法は、単独では望ましい結果を生じない。

【0006】

腐蝕からの適度な保護を得るにも拘わらず、金属上、例えばアルミニウムまたはチタン上に電解的に形成される保護酸化被膜は、酸化物被膜の厚さが増大するにつれて脆性を示し、この被膜の形成に大量のエネルギーを必要とする。

【0007】

現在、金属表面上に完全に炭層の被膜を析出させるかまたはセリウムの化成被膜を用いて作業するという開発が試みられている [Galvanotechnik 92 (12), 2001, 3243]。

【0008】

更に、クロム酸塩 (VI) を避けるという取り組み方は、クロム (III) を含んでおり、したがって重金属を含まないことは考えられない方法である。

【0009】

環境保護的な耐蝕層は、シランならびに加水分解されたシランを用いて得ることができる (WO 98/19798, WO 00/46310) かまたはシランを基礎とするゾル-ゲル縮合物を用いて得ることができる (米国特許第5200275号明細書)。

【0010】

金属支持体は、表面の塗布のために、一般に最初、脱脂され、清浄化される。この清浄化工程は、有機溶剤での処理ならびにアルカリ処理作業および酸洗作業を含むことができる [Metalloberflaeche, 29 (10), 1975, 517]。シランは、水溶液中または少なくとも1つの含水の溶液中で加水分解され、次に浸漬、噴霧および/または回転塗布によって金属表面と接触される。硬化または縮合は、空气中で室温または高められた温度で行なわれる。

【0011】

WO 98/30735には、金属をオルガノシラン溶液で2重に塗布することが開示されている。この場合に達成される膜厚は、通常、10~100 nmである。

【0012】

ゾル-ゲル系 (以下、ゾルとも呼ばれる) は、加水分解可能な珪素化合物からの酸性触媒または塩基性触媒を用いて、しばしば相応する Al、Ti および/または Zr 前駆体と組み合わせて製造される。この目的のために、構成成分は、一緒に加水分解され、ゾルまたはゲルに変換される。使用される溶剤/希釈剤は、アルコールであることができ、このアルコールは、前記化合物の加水分解中でも形成される。塗料は、既に上記された塗布方法を用いてさらに金属支持体に塗布されてよい。塗料は、想像される上塗り材料で任意に最終的に塗布することなく、有利に1~50 μm の乾燥膜厚で塗布されている。

【0013】

欧州特許出願公開第1130066号明細書A1には、シラン組成物で前処理し、その後ポリアミド化合物で押出被覆された耐蝕性金属表面が開示されている。使用される含水シラン組成物およびアルコール含有組成物は、なんなく官能基を有するアルコキシシランQ、例えばアミノアルキルアルコキシシランおよびアルコキシシランM、例えばアルキルアルコキシシラン、アルケニルアルコキシシランおよびテトラアルコキシシランから出発する加水分解物、縮合物および/または共重縮合物を基礎とし、この場合成分MとQ

の総和は、 $0 \leq M/Q \leq 20$ のモル比で存在する。

【0014】

更に、本発明の目的は、金属を腐食から保護する他の方法を提供することである。特に重要なのは、特に銅、アルミニウムおよびアルミニウム合金を被膜により腐蝕から保護することであった。更に、重要なことに、環境保護性であるにも拘わらず、高度に有効な解決を見出すことであった。

【0015】

この目的は、本発明によれば、特許請求の範囲に詳細に記載されているように達成される。

【0016】

意外なことに、特に効果的な耐蝕性被膜は、
場合によっては金属表面を前処理し、
珪素化合物を含有するゾルを金属表面に塗布し、
必要に応じて、塗布されたゾル被膜を部分的または完全に乾燥させ、
このゾル被膜を殊にモノマーのオルガノシランもしくは部分的に加水分解されたオルガノシランまたはオリゴマーのオルガノシランで塗布し、
乾燥させ、ならびにゾル被膜およびオルガノシラン被膜を硬化させ、
必要に応じて、こうして得られた層系に1つ以上の塗膜を塗布し、即ち塗膜を塗布し、この塗膜を乾燥させ、ならびにこの塗膜を硬化させることによって、比較的簡単に経済的で環境保護的な方法で金属表面上に得ることができることを見出された。

【0017】

従って、本発明は、次の順序の層：

(i) 金属表面、

(ii) 珪素化合物を含有するゾルを基礎とする層、

(iii) 少なくとも1つのモノマーのオルガノシランを基礎とする層、

(iv) 必要に応じて、1つ以上の塗膜を有することを特徴とする、腐蝕から保護するための金属上の被膜を提供する。

【0018】

金属を腐蝕から保護するために、本発明の教示を適用することによって得ることができる前記種類の被膜は、バリアー作用を有する、極めて薄手で疎水性で透明の被膜を形成する。特に、この被膜は、電解質溶液に対して殊に効果的なバリアー被膜であり、こうして、有利に金属、特に銅、アルミニウムおよびアルミニウム合金のために腐蝕からの間接的な保護をもたらす。

【0019】

本発明による被膜は、塗膜の配列を有していても有していなくとも効果的に使用されることができる (iv)。

【0020】

従って、本発明のゾル-オルガノシラン被膜 (ii) / (iii) は、付加的に撥油性被膜系および汚れ戻し性被膜系として使用されてよく、この場合この層 (iii) は、好ましくは一般式 $R^1 - Y$ 、 $-(CH_2)_2$ 、 $Si(R_2)_2$ 、 $(OR)_3$ 、 $-$ 、で示されるフルオロアルキルアルコキシシランの使用を基礎とする。この式中、 R^1 は、好ましくは1~13個の炭素原子を有するモノ弗素化アルキル基、オリゴ弗素化アルキル基または過弗素化アルキル基、即ち直鎖状アルキル基、分枝鎖状アルキル基または環状アルキル基であるかまたはモノ弗素化アリール基、オリゴ弗素化アリール基または過弗素化アリール基であり、 Y は、 $-CH_2-$ 基、 $-O-$ 基または $-S-$ 基であり、この場合 u は、0または1であり、 R^2 は、1~8個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基、分枝鎖状アルキル基または環状アルキル基であるかまたはアリール基であり、 y は、0または1である。この場合には、例えばトリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルトリメトキシシランまたはトリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロオクチルトリエトキシシランを使用することができるが、しかし、ここでは若干例の名称を挙げたにすぎない。

【0021】

層 (iii) に関連して、オルガノシランの少なくとも1個の官能基を選択することができ、したがってこの官能基は、前記層 (iii) に塗布された被覆材料に化学的に結合している。こうして、好ましくは、アミノシランまたはエポキシ官能性シラン、例えば3-アミノプロピルトリアルコキシシランまたは3-グリシジルオキシプロピルトリアルコキシシランが記載され、アクリル被覆材料、ウレタン被覆材料またはエポキシ被覆材料および二重結合を含有するオルガノシランについては、例えば3-メタクリルオキシオールプロピルトリアルコキシシランまたはビニルトリアルコキシシランが記載され、フリーラジカル硬化性被膜系については、この場合アルコキシが記載され、以下、好ましいのは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシまたは2-メトキシエトキシである。

10

【0022】

本発明による被膜を用いた場合には、耐蝕性試験において、特にアルミニウムの場合に、スクライプマークから出発する被覆材料の下方での“スクライプクリープ (scribe creep)”または腐蝕の移動は、目視的に存在しないことが観察される。従って、極めて薄手のバリアー被膜の形成によって、本発明の被膜は、耐蝕からの良好な間接的な保護を提供する。この本発明による薄手の耐蝕性被膜は、粗面、例えば機械的に磨耗されたアルミニウムシートの意外にも良好な被覆面積に影響を及ぼす。その結果として、この種の被膜は、クロム酸塩処理法だけでなく、通常これに後続される陰極エレクトロロコーティングの代替を可能にする。

【0023】

本発明による被膜の利点は、次の通りである：
1 μm 未満の膜厚および他の被覆系なしでも金属表面上での腐蝕からの顕著な保護；
極めて高い電気的体積抵抗；
比較的環境保護的な組成物；
クロム酸塩処理法の回避の可能性；

20

保護すべき金属および任意のその後被膜、例えばペイント塗膜またはポリマー塗膜への特に良好な付着力。

【0024】

また、本発明は、場合によっては金属表面を前処理し、珪素化合物を含有するゾルを金属表面に塗布し、必要に応じて、塗布されたゾル被膜を乾燥させ、このゾル被膜をオルガノシランで塗布し、乾燥させ、ゾル被膜およびオルガノシラン被膜を硬化させ、必要に応じて、こうして得られた層系に1つ以上の塗膜を塗布することを特徴とする、本発明による被膜を形成させる方法を提供する。

30

【0025】

本発明による方法は、好ましくはアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金、亜鉛、亜鉛合金、チタン、チタン合金、鉄、鉄合金、電気メッキされた鉄シート、電気メッキされた鉄合金、錫、錫合金、銅、銅合金ならびに銀および銀合金から構成されている群からの金属 (i) の表面上に使用される。

40

【0026】

本発明による方法を使用する場合には、一般に金属表面を処理することは、必ずしも必要なことではない。しかしながら、塗布される金属表面を予め清浄化することは、好ましい。例えば、塗布される金属表面は、適当な溶剤を用いて脱脂されうる。また、金属表面は、機械的に研磨によって前処理されてもよいし、熱的に加熱によって前処理されてもよいし、化学的にエッチングによって前処理されてもよい。しかし、処理される金属表面は、少なくとも乾燥されていなければならない。

50

【0027】

本発明の方法において、珪素化合物を含有するゾルは、場合によっては前処理された金属表面に、例えば浸漬、ブラッシング、噴霧、ナイフ塗布または回転塗布によって塗布されることが出来る。

【0028】

珪素化合物を含有する前記種類のゾルは、常法で製造されることが出来る。本発明の方法において、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、オクタメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、オクタメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシランおよびオクタデシルトリメトキシシランまたは前記のアルコキシシランの少なくとも2つの混合物から構成されている群からの少なくとも1つのアルコキシシランを使用することは、好ましい。一般に、この目的のために、アルコキシシランは、制御された加水分解に掛けられ、加水分解物は、熱で反応されてゾルに変わり、必要に応じて十分に混合される。この目的のために、熟成ゾルは、10~80℃、好ましくは10~60℃、よりいっそう好ましくは20~30℃の範囲内の温度で1分間ないし24時間、殊に10分間ないし60分間適当に反応される。前記反応は、必要に応じて加水分解触媒、例えば有機酸または鉱酸、例えば酢酸、クエン酸もしくはリン酸、硫酸もしくは硝酸または塩基、例えばナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアまたは有機アミン、例えばアルキルアミンの存在で行なわれてよい。加水分解触媒は、水との混合物中に装入されてもよく、この場合この混合物は、加水分解のために使用される。更に、希釈剤/溶剤は、実際の加水分解物または得られたゾルに添加されてよく、この場合このような希釈剤/溶剤の例は、使用されるアルコキシシランのアルコキシ基に対応するアルコールである。本発明により使用されるゾルは、好ましくは水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、メチンプロパノール、プチルグリコールまたは前記溶剤/希釈剤の少なくとも2つの混合物を含む。こうして、ゾルは、溶剤/希釈剤1~99質量%、好ましくは15~80質量%、よりいっそう好ましくは30~50質量%を含むことができ、この場合この量は、存在するゾルの全部に対するものである。また、ゾルは、上記酸の1つの添加によって1~6のpHに調整されてもよい。

【0029】

例えば、ゾルは、少なくとも1つのアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシランおよび/またはテトラアルコキシシラン50~100質量部、酸、例えば磷酸0.01~5質量部、水5~150質量部および場合によってはアルコール、例えばエタノール10~200質量部から得ることができ、この場合加水分解およびその後の反応は、攪拌しながら10~80℃の温度で10分間ないし5日間適度に実施される。更に、一般に澄明または半透明または蛋白光ないし乳白色である、こうして得られた配合物は、本発明による方法においてそのまま使用されてもよいし、希釈された形で使用されてもよい。

【0030】

本発明による方法において、ゾルが金属表面に塗布された後に、この金属表面に塗布されたゾルは、部分的な熱的乾燥または中間段階での乾燥もしくは硬化に掛けられてよい。乾燥は、有利に220℃までの温度、殊に10~200℃の温度で行なわれ、一般に乾燥されて表面上で硬化されるゾル層(ii)を形成し、このゾル層は、主に澄明であり、金属に十分に付着する。

【0031】

前記層(ii)の乾式膜厚は、適当に0.1μm~10μm、好ましくは0.3μm~5μm、極めて好ましくは、0.5μm~2μmである。

【0032】

その後、本発明による方法において、オルガノシランは、予め形成されたゾル層に浸

液、噴霧またはブラッシングによって塗布されることができ、部分的な熱的乾燥、乾燥および/または硬化に掛けることができ、層 (iii) を生じることができる。

【0033】

前記層 (iii) を形成させるためには、好ましくは、オルガノシランの水溶液またはアルコール水溶液が記載される。オルガノシランは、モノマーの形、部分的に加水分解された形または場合によっては部分的にオリゴマー化された形であってよい。

【0034】

前記層 (iii) は、好ましくは5~500 nm、殊に10~100 nmの乾式膜厚を有する。

【0035】

本発明による選択的な方法は、ゾルの場合によっては前処理された金属表面に塗布し、このゾル被膜をオルガノシランで被覆し、その後ゾルおよびこうして形成されたオルガノシラン被膜を完全または部分的な乾燥または硬化に一緒に掛けることである。この種の方法は、1つの乾燥工程または硬化工程を構成するのに役立つ。

【0036】

従って、層 (iii) を形成させるための本発明による方法において、好ましくは、次のオルガノシランが使用される：

3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル-メチルジエトキシシラン、N、N-ジ(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N、N-ジ(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-[N'-(2-アミノエチル)-2-アミノエチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-[N'-(2-アミノエチル)-2-アミノエチル]-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン、3-アミノプロピル-メチルジエトキシシラン、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミンおよびビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミンから構成されている群からのアミノアルキル官能性アルコキシシランまたは

3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランから構成されている群からのエポキシ官能性アルコキシシランまたは

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランから構成されている群からの二重結合含有オルガノシランまたは

一般式 $R^1-Y-(CH_2)_x-Si(R_2)_3(OR)_3$ 、 Y 、[式中、 R^1 は、1~13個の炭素原子を有するモノ弗素化アルキル基、オリゴ弗素化アルキル基もしくは過弗素化アルキル基またはモノ弗素化アリール基、オリゴ弗素化アリール基もしくは過弗素化アリール基であり、 Y は、 $-CH_2-$ 基、 $-O-$ 基または $-S-$ 基であり、この場合 u は、0または1であり、 R^2 は、1~8個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基、分枝鎖状アルキル基または環状アルキル基であるかまたはアリール基であり、 y は、0または1である]で示されるフルオロ官能性オルガノシランまたは

前記オルガノアルコキシシランの少なくとも2つの混合物または

前記オルガノシランの部分的加水分解物または

前記オルガノシランのアルコール水溶液、即ち前記オルガノシランの部分的または完全な

加水分解物、または

前記オルガノシランおよび前記加水分解物の縮合生成物、または

前記オルガノシラン、前記加水分解物または前記縮合生成物のアルコール水溶液。このような溶液は、それぞれ溶液100質量%に対して、好ましくは前記オルガノシラン、前記加水分解物または前記縮合生成物0.01~99.99%および水もしくはアルコールまたは水とアルコールとの任意の望ましい混合物0.01~99.99%を含有する。

【0037】

この種の一般に既に硬化された層配列(i i) / (i i i)には、付加的に1つ以上の塗膜を常法で塗布することができ、好ましくは、1~500 μm 、殊に5~100 μm 、極めて好ましくは10~50 μm の厚さを有する塗膜が記載される。

10

【0038】

このような被覆材料は、例えば艶消しされたかまたは高光沢の透明塗料、化粧塗料、色彩塗料および顔料添加された被覆材料ならびに耐刮掻性または耐摩耗性を有する上塗り塗料であることができる。

【0039】

本発明による方法において、アクリル樹脂被覆材料、エポキシ樹脂被覆材料、ウレタン樹脂被覆材料、ポリエステル樹脂被覆材料および合成樹脂被覆材料から構成されている群からの少なくとも1つの塗膜(i v)を形成させることは、好ましい。

【0040】

本発明は、同様にアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金、亜鉛、亜鉛合金、チタン、チタン合金、鉄、鉄合金、電気メッキされた鉄シート、電気メッキされた鉄合金、銅、銅合金、銅、銅合金ならびに銀および銀合金から構成されている群からの金属に関連して腐蝕から保護するための本発明による被膜の使用を提供する。

20

【0041】

本発明による被膜は、自動車の組み立て、機械工学、船舶建造、航空機の組み立てまたは家屋の建設の構成成分に特に有利に使用されることができる。

【0042】

従って、本発明は、有利に比較的簡単で経済的であるように、金属を腐蝕から保護する目的のために、新規の被膜を金属表面上に形成させる方法を提供する。本発明による被膜により、殊に銅、アルミニウムおよびアルミニウム合金を腐蝕から保護する、顕著な改善が達成され、この場合には、さらに、本発明により形成された耐酸性被膜は、直接に金属支持体上で卓越した付着力を有し、また、有利な方法で得ることもできる。

30

【0043】

本発明を次の実施例によって説明するが、しかし、これによって発明の対象が制限されることはない。

【0044】

実施例

例1

1. 1ゾルの製造:

テトラエトキシシラン120 g (DYNASIL (登録商標)A) およびメチルトリエトキシシラン300 g (DYNASYLAN (登録商標)MTAS) を、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗および温度計を備えた4口フラスコに装入した。強力に攪拌しながら、脱イオン水42 gを5分間に亘って滴加し、この混合物をイソプロパノール138 gで希釈した。pHを隣酸を用いて3.5に調節した。開始時に混濁していた混合物をさらに5時間攪拌した。この混合物は、澄明なゾルを生じた。

40

【0045】

塗布のために、ゾル100質量部をイソプロパノール95質量部で希釈し、希釈されたゾルを、水5質量部の添加およびさらに30分間の攪拌によって活性化した。

【0046】

1. 2 金属の清浄化:

50

全ての金属シートを有機溶剤で脱脂し、希薄（１０％）なアルカリ洗浄液（CARELA（登録商標）SP, R. Spaene GmbH）で７０℃で１０～２０秒間アルカリ処理し、次に脱イオン水ですすぎ洗った。更に、このシートを希薄（０．００１６モル／１）な硝酸中で５分間酸洗し、脱イオン水ですすぎ洗った、乾燥させた。

【００４７】

１．３塗料の塗布：

未処理の試験シート（Al合金 6016；AlMg0.4Si1.2）を前記１．２の記載により洗浄し、前記１．１に記載された、活性化された被覆用ゾルＡ中に５分間浸漬した。過剰のゾルを滴り落とすために、このシートを垂直に置いた。室温で２時間の乾燥時間後、このシートを２回、トリエトキシ（３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，９－トリデカフルオロオクチル）シランの濃度１％のアルコール水溶液で塗布した。次に、このシートを２００℃で１０分間乾燥させた。

【００４８】

１．３シートの試験

このシートは、水に関連して、１０３°の高い静的接触角度を示した。その後、このシートを閉鎖された腐蝕室内で５０℃で酸性腐蝕溶液（DIN 50021 CASS-Testによる溶液）中で１０日間貯蔵した。この腐蝕溶液を毎日代えた。被覆されたシートの表面上への僅かな攻撃のみが存在した。

【００４９】

例 2

２．１塗料の塗布：

明るい銅シートおよび酸化物表面を有する銅シートを前記１．２の記載によるが、しかし、HNO₃による酸洗なしに洗浄するか、または有機溶剤でのみ脱脂した。銅シートを前記１．１に記載された、活性化された被覆ゾル中にワイバースレード５分間浸漬した。次に、過剰のゾルを滴り落とすために、このシートを垂直に置いた。室温で最初の乾燥に引き続いて、このシートを２回５分間、酢酸を含有する、N-（n-ブチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシランの濃度１％のアルコール水溶液で塗布した。最初に室温で短時間乾燥した後、硬化を１５０℃（明るい銅）で１０分間実施したまたは１００～１９０℃（酸化物表面）で１０分間実施した。シランで被覆された金属シートを２成分系のポリウレタンワニス（Standex GmbH）で塗布し、６０℃で６０分間乾燥した。ワニス層の厚さは、約２５μmである。

【００５０】

２．２シートの試験：

塗布された銅シートを脱イオン水中に貯蔵し、その後、水相の銅イオン含量を測定した。比較のために、塗布されていないシートを前記の溶出試験にも掛けた。４８時間後、塗布されていないシートを用いての解決は、ICP（誘導結合高周波プラズマ分光分析）質量分析により、増加された銅濃度を有することが見だし、一方、塗布されたバリアー層を有するシートの場合には、金属から析出された任意の銅イオンを検出することは、不可能であった。

【００５１】

例 3

３．１塗料の塗布：

試験シート（Al Alloy 6016）を前記１．２の記載により洗浄し、前記１．１に記載された、活性化された被覆ゾル中に５分間浸漬した。過剰のゾルを滴り落とすために、このシートを垂直に置いた。室温で最初の乾燥の後に、このシートを２回５分間、酸性酸を含有する、N-（n-ブチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシランの濃度１％のアルコール水溶液で塗布した。最初に室温で短時間乾燥した後、硬化を２００℃で１０分間実施した。シランで被覆されたアルミニウムシートを２成分系のポリウレタンワニス（Standex GmbH）で塗布し、６０℃で６０分間乾燥した。ワニス被膜の厚さは、約２５μmである。

10

10

10

10

20

20

30

30

40

40

50

【0052】

3. 2シートの試験：

前記3. 1の記載により塗布された試験シートの場合には、塩水噴霧ミスト試験 (DIN 50021) で1000時間後であってもスクライプクリープは、存在しなかった。被膜の耐摩耗性 (DIN EN 24624) は、27MPaを上回るレベルで極めて高かった。

【手続補正書】

【提出日】平成16年6月7日(2004.6.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

腐蝕から保護するための金属上の被膜において、次の順序の層：

(i) 金属表面、

(i i) 珪素化合物を含有しかつ1～6のpHを有するゾルを基礎とし、ゾル層(i i)を形成させるために使用されるゾルが少なくとも1つのテトラアルコキシシランおよび/または少なくとも1つのアルキルアルコキシシランを基礎としている、硬化された層、

(i i i) 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N,N-ジ(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N,N-ジ(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-[N'-(2-アミノエチル)-2-アミノエチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-[N'-(2-アミノエチル)-2-アミノエチル]-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(n-プロピル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(n-プロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミンおよびビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミンから構成されている群から選択された少なくとも1つのオルガノシランまたは

一般式 $R^1-Y-(CH_2)_x-Si(R_2)_2-(OR)_3$ 、[式中、 R^1 は、1～3個の炭素原子を有するモノ弗素化アルキル基、オリゴ弗素化アルキル基もしくは過弗素化アルキル基またはモノ弗素化アリール基、オリゴ弗素化アリール基もしくは過弗素化アリール基であり、Yは、-CH₂-基、-O-基または-S-基であり、この場合nは、0または1であり、 R^2 は、1～8個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基、分枝鎖状アルキル基または環状アルキル基であるかまたはアリール基であり、yは、0または1である]で示される少なくとも1つのフルオロ官能性オルガノシラン、または前記オルガノアルコキシシランの少なくとも2つの混合物または前記オルガノシランの部分的加水分解物または

少なくとも1つのオルガノシランのアルコール水溶液を基礎とする硬化された層、

(i v) 必要に応じて、1つ以上の塗膜を有することを特徴とする、腐蝕から保護するための金属上の被膜。

【請求項2】

アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金、亜鉛、亜鉛合金

、チタン、チタン合金、鉄、鉄合金、電気メッキされた鉄シート、電気メッキされた鉄合金、錫、錫合金、銅、銅合金ならびに銀および銀合金から構成されている群から選択された金属 (i) を有する、請求項 1 記載の被膜。

【請求項 3】

ゾル層 (ii) を形成させるために使用されるゾルがテトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシランおよびオクタデシルトリメトキシシランまたは前記のアルコキシシランの少なくとも 2 つの混合物から構成されている群からの少なくとも 1 つのアルコキシシランを基礎としている、請求項 1 または 2 記載の被膜。

【請求項 4】

アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂および合成樹脂の被覆材料から選択された少なくとも 1 つの塗膜 (iv) を有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の被膜。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の、腐蝕から保護するために金属上に被膜を形成させる方法において、

場合によっては金属表面を前処理し、

珪素化合物を含有するゾルを金属表面に塗布し、

必要に応じて、塗布されたゾル被膜を乾燥させ、

このゾル被膜をオルガノシランで塗布し、

乾燥させ、ゾル被膜およびオルガノシラン被膜を硬化させ、

必要に応じて、こうして得られた層系に 1 つ以上の塗膜を塗布することを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の、腐蝕から保護するために金属上に被膜を形成させる方法。

【請求項 6】

前記被膜の乾燥および/または硬化を 0 ~ 220 °C の範囲内の温度および 1 分以上ないし 24 時間で行なう、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金、亜鉛、亜鉛合金、チタン、チタン合金、鉄、鉄合金、電気メッキされた鉄シート、電気メッキされた鉄合金、錫、錫合金、銅、銅合金ならびに銀および銀合金から構成されている群からの金属に関連して腐蝕から保護するための請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の被膜の使用または請求項 5 または 6 記載のように形成された被膜の使用。

【請求項 8】

自動車の組み立て、機械工学、船舶建造、航空機の組み立てまたは家屋の建設の構成成分における請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の被膜の使用。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0002】

オルガノシランまたは SiO₂ ゾルを基礎とする、金属のための耐蝕性組成物ならびに付着促進剤 (以下、プライマーと呼ぶ) は、久しく公知であり、多種多様な形で記載されている (例えば、ドイツ連邦共和国特許第 19938551 号明細書、欧州特許出願公開第 0492306 号明細書 A、WO 01/30922、WO 98/30735)。不運なことに、公知の承は、なお若干の改善の余地がある。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

意外なことに、特に効果的な耐蝕性被膜は、
 場合によっては金属表面を前処理し、
 珪素化合物を含有しかつ1～6のpHを有するゾルを金属表面に塗布し、
 必要に応じて、塗布されたゾル被膜を部分的または完全に乾燥させ、
 このゾル被膜を殊にモノマーのオルガノシランもしくは部分的に加水分解されたオルガノシランまたはオリゴマーのオルガノシランで塗布し、
 乾燥させ、ならびにゾル被膜およびオルガノシラン被膜を硬化させ、
 必要に応じて、こうして得られた層系に1つ以上の塗膜を塗布し、この塗膜を乾燥させ、ならびにこの塗膜を硬化させることによって、比較的簡単に経済的で環境保護的な方法で金属表面上に得ることができることが見出された。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

従って、本発明は、次の順序の層：

(i) 金属表面、

(ii) 珪素化合物を含有しかつ1～6のpHを有するゾルを基礎とし、ゾル層 (iii) を形成させるために使用されるゾルが少なくとも1つのテトラアルコキシシランおよび/または少なくとも1つのアルキルアルコキシシランを基礎としている、硬化された層、
 (iii) 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N- (2-アミノエチル) -3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N- (2-アミノエチル) -3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N- (2-アミノエチル) -3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- (2-アミノエチル) -3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N, N-ジ (2-アミノエチル) -3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N, N-ジ (2-アミノエチル) -3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N- [N' - (2-アミノエチル) -2-アミノエチル] -3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N- [N' - (2-アミノエチル) -2-アミノエチル] -3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N- (n-ブチル) -3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N- (n-ブチル) -3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) アミンおよびビス (3-トリエトキシシリルプロピル) アミンから構成されている群から選択された少なくとも1つのオルガノシランまたは

一般式 $R^1 - Y - (CH_2)_2 Si(R_2)_3 (OR)_3$ 、 $[式中、R^1 は、1 \sim 13 個の炭素原子を有するモノ弗素化アルキル基、オリゴ弗素化アルキル基もしくは過弗素化アルキル基またはモノ弗素化アリール基、オリゴ弗素化アリール基もしくは過弗素化アリール基であり、Y は、-CH_2- 基、-O- 基または-S- 基であり、この場合 u は、0 または 1 であり、R^2 は、1 \sim 8 個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基、分枝鎖状アルキル基または環状アルキル基であるかまたはアリール基であり、y は、0 または 1 である]$ で

示される少なくとも1つのフルオロ官能性オルガノシラン、または前記オルガノアルコキシシランの少なくとも2つの混合物または前記オルガノシランの部分的加水分解物または少なくとも1つのオルガノシランのアルコール水溶液を基礎とする硬化された層、
(i v) 必要に応じて、1つ以上の塗膜を有することを特徴とする、腐蝕から保護するための金属上の被膜を提供する。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PC1/EP 03/105606. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 0605/00 C23C22/48 C23C22/52 C23C22/56 C09D/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

7. FIELD OF SEARCH

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 0605 C23C C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documentation is disclosed in the facts searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Claim of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 38 551 A (PENTH BERND) 22 February 2001 (2001-02-22) claims 1-7 column 1, line 3 - line 18	1,2,7
X	EP 0 492 306 B (ARMCO STEEL CO LP) 1 July 1992 (1992-07-01) claims 1-22 page 3, line 19 -page 4, line 14	1-10
A	WO 01 30922 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;MENNIG MARTIN (DE); SCHMIDT HELMUT (DE)) 5 May 2001 (2001-05-03) claims 1-11 page 18, line 31 -page 19, line 27	1
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art, which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)
- "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" prior documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but used to understand the principles or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other cited documents, such combination being deemed to be prior art to the art
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 2003

Date of mailing of the international search report

02/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5010, Patentstr. 2,
7030 Leiden, NL
Tel. (+31-70) 940-6040, Tx. 31 651 apo nl,
Fax: (+31-70) 940-6015

Authorized officer

Depijper, R

Note: PC1/EP 03/10560 (examined) (July 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Searching Fee

PCT/EP 03/10560

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 30735 A (SUBRAMANIAN VIJAY ;ZHANG CHUMBIN (US); OOI WIM J VAN (US); UNIV C) 16 July 1998 (1998-07-16) claims 1-13 page 3, line 10 -page 5, line 33	1
A	US 6 403 164 B1 (JONSCHKE GERHARD ET AL) 11 June 2002 (2002-06-11) claim 1	1
A	US 5 759 629 A (VAN OOI WIM J ET AL) 2 June 1998 (1998-06-02) claim 1	1
A	EP 0 866 037 B (NISSAN MOTOR ;CENTRAL GLASS CO LTD (JP)) 23 September 1998 (1998-09-23) claims 1-14	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/10560

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 19938551	A	22-02-2001	DE	19938551 A1		22-02-2001
EP 0492306	B	01-07-1992	US	5108793 A		28-04-1992
			BR	9105431 A		25-08-1992
			CA	2055153 A1		25-06-1992
			DE	69129527 D1		09-07-1998
			DE	69129527 T2		26-11-1998
			EP	0492306 A2		01-07-1992
			ES	2116273 T3		16-07-1998
			JP	3279611 B2		30-04-2002
			JP	4293789 A		19-10-1992
			MX	9102182 A1		01-06-1992
			US	5206276 A		06-04-1993
WO 0130922	A	03-05-2001	DE	19952040 A1		03-05-2001
			AU	1145301 A		08-05-2001
			BR	0015027 A		16-07-2002
			CA	2388856 A1		03-05-2001
			CN	1382073 T		27-11-2002
			WO	0130922 A2		03-05-2001
			EP	1230040 A2		14-08-2002
			JP	2003512921 T		08-04-2003
			TR	200201142 T2		21-08-2002
WO 9830735	A	16-07-1998	US	5750197 A		12-03-1998
			AU	726765 B2		23-11-2000
			AU	5862498 A		03-08-1998
			BR	9807057 A		02-05-2000
			EA	1588 B1		25-06-2001
			WO	9830735 A2		16-07-1998
			EP	1015662 A2		05-07-2000
			HU	0001015 A2		28-08-2000
			JP	2001507755 T		12-06-2001
			NZ	335877 A		26-01-2001
			PL	334657 A1		13-03-2000
			TR	9901568 T2		21-10-1999
			TW	445176 B		11-07-2001
			US	6261638 B1		17-07-2001
			ZA	9800133 A		08-01-1999
US 6403164	B1	11-06-2002	DE	19813709 A1		30-09-1999
			AT	213027 T		15-02-2002
			CA	2326050 A1		07-10-1999
			CN	1295629 T		16-05-2001
			DE	59900836 D1		21-03-2002
			DK	1068372 T3		21-05-2002
			WO	9950477 A1		07-10-1999
			EP	1068372 A1		17-01-2001
			ES	2171075 T3		16-08-2002
			JP	2002509990 T		02-04-2002
			NO	20004651 A		18-09-2000
			PT	1068372 T		31-07-2002
US 5759629	A	02-06-1998	AT	220576 T		15-08-2002
			AU	724454 B2		21-09-2000
			AU	5479198 A		29-05-1998
			BR	9712744 A		21-12-1999
			CA	2270879 A1		14-05-1998

From PCT/EP 03/10560 to patent family member (only 1000)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP 03/10560

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5759629 A		CN 1239908 A , B	29-12-1999
		DE 69714080 D1	22-08-2002
		DE 69714080 T2	20-03-2003
		DK 959990 T3	07-10-2002
		NO 9618798 A2	14-05-1998
		EP 0959990 A2	01-12-1999
		ES 2180074 T3	01-02-2003
		HU 0000468 A2	28-06-2000
		JP 2001504146 T	27-03-2001
		KR 2000053055 A	25-08-2000
		NZ 335605 A	28-04-2000
		PL 333326 A1	06-12-1999
		TR 9901538 T2	21-09-1999
		TW 422894 B	21-02-2001
		ZA 9709948 A	05-11-1998
EP 0866037 B	23-09-1998	JP 3397394 B2	14-04-2003
		JP 7138050 A	30-05-1995
		JP 7267684 A	17-10-1995
		EP 0866037 A2	23-09-1998
		DE 69422964 D1	16-03-2000
		DE 69422964 T2	18-06-2000
		DE 69430396 D1	16-05-2002
		DE 69430396 T2	21-11-2002
		EP 0658525 A2	21-08-1995
		US 5674625 A	07-10-1997
		US 5856016 A	05-01-1999

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F 1

テーマコード (参考)

C 0 9 D 183/02	(2006.01)	C 0 9 D 183/02	
C 0 9 D 183/08	(2006.01)	C 0 9 D 183/08	
C 0 9 D 183/07	(2006.01)	C 0 9 D 183/07	
C 0 9 D 5/00	(2006.01)	C 0 9 D 5/00	D
C 0 9 D 5/08	(2006.01)	C 0 9 D 5/08	
C 2 3 C 22/00	(2006.01)	C 2 3 C 22/00	Z
C 2 3 C 26/00	(2006.01)	C 2 3 C 26/00	A
C 2 3 C 28/00	(2006.01)	C 2 3 C 28/00	C

(81)指定国

EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HJ,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,UK,LR,LS,LT,LU,LV,NA,ND,NG,NK,MN,NW,NX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,UY,ZA,ZH,ZW

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁理士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 フィリップ アルベルト

ドイツ連邦共和国 レルラッハ シュビタルシュトラッセ 72アー

(72)発明者 エックハルト ミュー

ドイツ連邦共和国 フライブルク マルクグラフェンシュトラッセ 69

(72)発明者 エックハルト ユスト

ドイツ連邦共和国 ラインフェルデン デュラーシュトラッセ 57

Fターム(参考) 4D075 AE03 BB26Y BB26Z BB93Y BB93Z CA02 CA33 DB02 DB05 DB06
 DB07 DC01 DC08 DC11 DC15 EB22 EB33 EB35 EB38 EB42
 4F100 AA20B AA32B AB01A AB02A AB10A AB12A AB17A AB18A AB21A AB31A
 AH02C AH03C AH05C AH06B AK29D AK41D AK51D AK52B AK52C AK53D
 BA03 BA04 BA07 BA10A BA10C BA10D E4461 EH71A EJ082 EJ641
 E1851 EJ861 GB07 GB32 JB02 JM01B YY002
 4J038 CG001 DB001 DD001 DG001 DL021 DL051 DL071 DL081 DL111 DL121
 GA07 GA09 GA12 NA03 PA14 PA19 PC02
 4K026 AA02 AA06 AA07 AA08 AA09 AA10 AA12 BA01 BA12 BB08
 CA16 CA37 DA02 DA11 EB07 EB08
 4K044 AA02 AA06 BA06 BA08 BA10 BA21 BB03 BB04 BC02 CA16
 CA18 CA53 CA62